

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-240959

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

C08J 3/24

C08F 8/00

C08L 33/02

(21)Application number : 10-042164

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 24.02.1998

(72)Inventor : KITAYAMA TOSHIMASA

HATSUDA TAKUMI

NAGASUNA KINYA

HARADA NOBUYUKI

## (54) WATER ABSORPTIVE POLYMER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition simultaneously satisfiable water absorption rate, water absorption ratio under pressure, gel strength of a swollen gel, etc., by adding a post crosslinking agent to a blended material of a specific primary particle with a specific pelletizing particle and post crosslinking a vicinity of the surface.

**SOLUTION:** This composition is obtained by adding (B) a post crosslinking agent to (A) a blended material of (i) a primary particle obtained by copolymerizing a monomer containing an acrylic acid (salt) with 0.06-0.5 mol.% of inner crosslinking agent with (ii) a pelletizing particle of a crosslinked fine particle obtained by copolymerizing a monomer containing an acrylic acid (salt) with 0.06-0.5 mol.% of inner crosslinking agent. Specifically, a partially neutralized crosslinking polyacrylic acid (salt) obtained by copolymerizing a multifunctional monomer having  $\geq 2$  pieces of polymerizable unsaturated double bond per a molecule in an amount of 0.06-0.5 mol.% based on a mol number of the acrylic acid (salt) with the acrylic acid (salt) and is used as a starting raw material and the one is used as a blended state with the primary particles and the pelletizing particles to obtain the objective composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240959

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 J 3/24

C 0 8 J 3/24

Z

C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 8/00

C 0 8 L 33/02

C 0 8 L 33/02

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平10-42164

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月24日

(71) 出願人

000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者

北山 敏匡

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者

初田 卓己

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者

長砂 欣也

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性ポリマー組成物およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 水性液体に対する親和性に著しく優れ、無加圧下および加圧下における吸吸水倍率が従来のものに比べて向上し、通液性および膨潤ゲル強度のアップした吸水性ポリマー組成物を提供する。

【解決手段】 特定範囲の内部架橋剤を共重合して得られた部分中和架橋ポリアクリル酸塩を出発原料として得られた一次粒子と造粒粒子の混合物に後架橋剤を添加しその表面近傍を後架橋することにより目的とする吸水性ポリマー組成物を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】0.06～0.5モル%の内部架橋剤でアクリル酸および／またはアクリル酸塩を含む単量体を共重合して得られた一次粒子と、0.06～0.5モル%の内部架橋剤でアクリル酸および／またはアクリル酸塩を含む単量体を共重合して得られた架橋微粒子の造粒粒子との混合物に、後架橋剤を添加しその表面近傍を後架橋することを特徴とする吸水性ポリマー組成物の製法。

【請求項2】カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物に、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤を添加してその表面近傍を後架橋することを特徴とする吸水性ポリマー組成物の製法において、前記架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子および架橋ポリアクリル酸塩微粒子が共に、一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和二重結合を有する多官能モノマーをアクリル酸のモル数に基づき0.06～0.5モル%の範囲でアクリル酸および／またはアクリル酸塩と共重合して得られたものであることを特徴とする吸水性ポリマー組成物の製法。

【請求項3】カルボキシル基と反応し得る後架橋剤が、多価アルコール、アルキレンカーボネート、アゼチニウム塩基を有する高分子架橋剤、オキシラン基を有する高分子架橋剤、オキサゾリン基を有する高分子架橋剤から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2記載の吸水性ポリマー組成物の製法。

【請求項4】架橋ポリアクリル酸塩微粒子が、150ミクロン以下の微粒子である請求項2または3に記載の吸水性ポリマー組成物の製法。

【請求項5】架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子が、架橋ポリアクリル酸塩微粒子100重量部を温度50～100℃の温水50～300重量部と高速混合される工程を経て得られたものであることを特徴とする請求項4記載の吸水性ポリマー組成物の製法。

【請求項6】カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子およびカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子を含み、

a) 前記架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子および架橋ポリアクリル酸塩微粒子が共に、一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和二重結合を有する多官能モノマーをアクリル酸のモル数に基づき0.06～0.5モル%の範囲でアクリル酸および／またはアクリル酸塩と共重合して得られたものであり、

b) その粒子表面近傍が、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤でそれぞれ粒子形成後に後架橋され、

c) 45ミクロン未満の微粒子を実質的に含まず、

d) 生理食塩水に対する吸水倍率が20～40g/gの範囲であり、

e) 50g/平方センチメートル荷重下における加圧下吸水倍率が20g/g以上、であることを特徴とする吸水性ポリマー組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の吸水性ポリマー組成物を、吸収物品中の吸収剤として用いる使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、紙おむつ（使い捨てオムツ）や生理用ナプキン、失禁パットなどの衛生材料に好適に用いられる、吸水性ポリマー組成物に関する。更に詳しくは、特定内部架橋密度を有する架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子の後架橋体を含むことにより、微粉由来の粉立ちが無く、高加圧下における吸水倍率および通液性が従来のものに比べて飛躍的に向上した、吸水性ポリマー組成物およびその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自重の数十倍から数百倍の水を吸収するいわゆる吸水性ポリマーが開発され、生理用品や紙おむつ等の衛生材料分野をはじめとして農園芸分野、鮮度保持等の食品分野、結露防止や保冷材等の産業分野等、吸水や保水を必要とする用途に種々に使用されてきている。

【0003】このような吸水性ポリマーとしては、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、自己架橋型ポリアクリル酸塩、部分中和型ポリアクリル酸塩架橋体等が知られている。

【0004】これら吸水性ポリマーが備えるべき特性としては、体液などの水性液体に接した際の優れた吸水倍率や吸水速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力などが挙げられる。しかしながら、これら諸物性間の関係は必ずしも正の相関を示さず、例えば、吸水倍率の高いものほど、通液性およびゲル強度などの物性は低下してしまう。

【0005】このような、吸水性ポリマーの吸水諸特性をバランス良く改良する方法として吸水性ポリマー粒子の表面近傍を架橋する技術が提案されており、これまでに様々な方法が開示され、多数の架橋剤が提案されている。

【0006】例えば、架橋剤として、多価アルコールを用いる方法（特開昭58-180233号公報、特開昭61-16903号公報）、多価グリシジル化合物・多価アジリジン化合物・多価アミン化合物・多価イソシアネート化合物を用いる方法（特開昭59-189103号公報）、グリオキザールを用いる方法（特開昭52-

117393号公報)、多価金属を用いる方法(特開昭51-136588号公報)、シランカップリング剤を用いる方法(特開昭61-211305号公報)、アルキレンカーボネートを用いる方法(独国特許第4020780号公報)、アゼチニウム塩基を有する化合物を用いる方法(欧州特許第493011号公報)などが知られている。しかしながら、これら公知の吸水性ポリマー粒子の表面近傍を架橋する技術を駆使したとしても、該表面処理技術は当然のことながら表面処理前の粒子の物性に大きく左右されることが多く、例えば微粉末が多すぎる場合には表面の後架橋が均一に行われなかったり、得られる表面後架橋後の吸水性ポリマーの物性が不十分であった。

【0007】一方、一般的に、粉末状吸水性ポリマーの場合、150ミクロン以下の粒子径を有する微粉末の含有量が少ない程好ましい。かかる微粉末の存在は、おむつなどの吸収物品中で、吸水後に通液性を低下させる原因となり、一方で取り扱い時に粉塵として発生するために、作業環境からも好ましくない。従って、微粉末含量の少ない吸水性ポリマーが性能面・取り扱い面の両面から切望されている。

【0008】従来、微粉末の少ない吸水性ポリマーを作るための方法としては、①重合や粉碎条件の最適化を行い粒度を調整する方法②発生した微粉末を、篩や気流などにより分級・除去する方法(米国特許第4973632号公報)が知られている。

【0009】しかしながら、上記①の方法を用いたとしても、通常その製造工程中に十～数十%といった多量の微粉末が発生するために②の方法を用いて発生した微粉末を廃棄することは収率および廃棄コストの観点からも不利である。

【0010】そこで、吸水性ポリマーの製造工程で必然的に発生する微粉末を造粒ないし再生することで上記問題点を解決しようとする提案が種々なされている。

【0011】例えば、吸水性ポリマー微粒子を原料として非晶質のゲルを形成し乾燥後にこれを粉碎する方法

(米国特許第4950692号公報)、水不溶性無機微粉末の存在下に吸水性ポリマーに水溶性ないし水分散性高分子化合物を含む水溶液を添加することで造粒する方法(欧州特許第644224号公報)、微粒子を凝集させた後含水ゲルと混合する方法(欧州特許第417761号公報)、300ミクロン以下の微粉末をアクリル酸モノマーと混合して造粒する方法(欧州特許第692514号公報)、300ミクロン以下の微粉末を架橋剤を含む水と混合して造粒する方法(特開平6-506164号公報、米国特許第5486569号公報など)が提案されている。

【0012】一般的に、吸水性ポリマー微粉末はその表面積が大きいために吸水速度が速く、水性液を均一に添加混合することは困難である。上述の、混合助剤として

の水不溶性無機微粉末の添加はコストが高くつくのみならず、水不溶性無機微粉末による粉塵の発生、造粒強度や諸物性を低下させるという問題を有している。造粒時のモノマーや架橋剤の添加は得られる吸水性ポリマーの吸水倍率の低下という吸水性ポリマーにとって大きな問題を併発するものであった。

【0013】特に、従来知られている、吸水性ポリマー粒子の表面近傍を架橋した後造粒する方法および吸水性ポリマーの造粒と表面架橋とを同時に行う方法では、造粒による粒子表面の摩耗により表面架橋部分の破壊が起こり、その結果、せいぜい20g/平方センチメートル程度の低い荷重にしか耐えず、50g/平方センチメートルという高荷重下では20g/gに満たない加圧下吸水倍率の値しか示さない。

【0014】従って、残念ながら、使い捨ておむつのより高性能化のために必要な、より高い加圧下吸水倍率、通液性、吸水速度、膨潤ゲルのゲル強度といった市場ニーズに対し、これまでの技術では十分対応しきれておらず、依然として、加圧下の吸水倍率と通液性および膨潤ゲルのゲル強度がうまくバランスした吸水性ポリマーが得られていないのが現状である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、既知の造粒技術では達成できなかった、吸水性ポリマー微粒子に由来する上記問題点を解決することにある。すなわち、吸水性ポリマー微粒子の造粒強度を向上し、積極的に微粒子を利用して、極めて高いレベルで吸水速度・加圧下吸水倍率・通液性・膨潤ゲルのゲル強度という特性を同時に満足できるという、従来にない飛躍的に吸水特性に優れた吸水性ポリマー組成物を得ることにある。

【0016】本発明の他の目的は、使い捨ておむつのより高性能化のために必要な、より高い加圧下吸水倍率、通液性、吸水速度、膨潤ゲルのゲル強度といった市場ニーズを満足できる吸水性ポリマー組成物の製法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)および(2)により達成される。

【0018】(1)0.06～0.5モル%の内部架橋剤でアクリル酸および/またはアクリル酸塩を含む単量体を共重合して得られた一次粒子と、0.06～0.5モル%の内部架橋剤でアクリル酸および/またはアクリル酸塩を含む単量体を共重合して得られた架橋微粒子の造粒粒子との混合物に、後架橋剤を添加しその表面近傍を後架橋することを特徴とする吸水性ポリマー組成物の製法。

【0019】詳しくは、カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中

和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物に、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤を添加してその表面近傍を後架橋することを特徴とする吸水性ポリマー組成物の製法において、前記架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子および架橋ポリアクリル酸塩微粒子が共に、一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和2重結合を有する多官能モノマーをアクリル酸のモル数に基づき0.06~0.5モル%の範囲でアクリル酸および/またはアクリル酸塩と共重合して得られたものであることを特徴とする吸水性ポリマー組成物の製法。

【0020】(2)カルボキシル基の50~100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子およびカルボキシル基の50~100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子を含み、

a)前記架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子および架橋ポリアクリル酸塩微粒子が共に、一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和2重結合を有する多官能モノマーをアクリル酸のモル数に基づき0.06~0.5モル%の範囲でアクリル酸および/またはアクリル酸塩と共重合して得られたものであり、

b)その粒子表面近傍が、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤でそれぞれ粒子形成後に後架橋され、

c)45ミクロン未満の微粒子を実質的に含まず、

d)生理食塩水に対する吸水倍率が20~40g/gの範囲であり、

e)50g/平方センチメートル荷重下における加圧下吸水倍率が20g/g以上、であることを特徴とする吸水性ポリマー組成物。

【0021】驚くべきことに本発明において、特定範囲の内部架橋剤を共重合して得られた部分中和架橋ポリアクリル酸塩を出発原料として得られた一次粒子と造粒粒子の混合物に後架橋剤を添加しその表面近傍を後架橋することで、一次粒子と造粒粒子の相乗効果を利用することが可能となり、種々の特性がバランス良く飛躍的に向上した吸水性ポリマー組成物が得られることが見出された。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明において、一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和2重結合を有する多官能モノマーをアクリル酸のモル数に基づき0.06~0.5モル%の範囲でアクリル酸および/またはアクリル酸塩と共重合して得られた部分中和架橋ポリアクリル酸塩を出発原料として用い、このものを一次粒子と造粒粒子の混合形態で使用してその表面近傍に後架橋処理を施すことが重要である。一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和2重結合を有する多官能モノマーをアクリル酸のモル数に基づき0.06~0.5モル%の範囲でアクリル酸および/またはアクリル酸塩と共重合して得られた部分中和架橋ポリアクリル酸塩を出発原料として用い、

このもの100重量部が温度50~100℃の温水80~280重量部と高速混合される工程を経て得られた架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子の強度および吸水特性が飛躍的に優れることが本発明で見出されたのである。

【0023】以下、本発明について詳しく説明する。

【0024】本発明は、特定範囲の内部架橋剤を共重合して得られた部分中和架橋ポリアクリル酸塩を出発原料として得られた一次粒子と造粒粒子の混合物に後架橋剤を添加しその表面近傍を後架橋することを特徴とする吸水性ポリマー組成物の製法に関するものであるが、以下、先ず本発明に使用される、出発原料となる特定範囲の内部架橋剤を共重合して得られた部分中和架橋ポリアクリル酸塩の製造方法について述べる。

【0025】本発明における吸水性ポリマー組成物を作るために使用される第1のモノマーはアクリル酸および/またはその塩である。この第1のモノマーは、カルボキシル基の50~100モル%が塩基で中和されていることが必須で、その塩基による中和は単量体の段階で行っても良いし、重合途中あるいは重合後に行っても良い。好適な塩基はアルカリ金属水酸化物であり、最も好適な塩基は水酸化ナトリウムである。他の塩基としては、例えば、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニウム水酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムの炭酸塩、重炭酸塩、アルコラート類、アミン類およびこれらの類似物等も使用できる。

【0026】本発明において、前記アクリル酸塩と共重合される、架橋モノマーは、一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和2重結合を有する多官能モノマーであり、該一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和2重結合を有する多官能モノマーをアクリル酸のモル数に基づき0.06~0.5モル%の範囲で使用することが必須である。使用する多官能モノマーをこの範囲で使用することにより、得られる造粒粒子の表面後架橋後の造粒強度が著しくアップし、一次粒子と造粒粒子の相乗効果が顕著となる。

【0027】本願発明における、一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和2重結合を有する多官能モノマーは水に溶解するかあるいはアクリル酸(塩)水溶液に溶解するものである。このような多官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、トリメチロールプロパンジ(メタ)アリルエーテル、トリアリルアミン、テトラアリルアミン4級塩、テトラアリロキシエタン、グリセロールプロポキシトリ(メタ)アクリレートなどを例示できる。

【0028】本発明では、場合により、アクリル酸単量体と共重合可能な他の単量体を適宜併用することも可能である。

【0029】このような単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体やそのリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩；(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性親水性基含有単量体；N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、等のアミノ基含有不飽和単量体やそれらの4級化物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル類や酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の疎水性単量体等を具体的に挙げることができる。

【0030】本願発明におけるカルボキシル基の50~100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩を合成するに際し、好ましく使用できる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の過酸化化合物；上記過酸化化合物と、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ホルムアミジンスルフィン酸、アスコルビン酸等の還元剤とを組み合わせるレドックス開始剤等が挙げられる。これら重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

【0031】重合開始剤の使用量は、重合開始剤の組み合わせ等にもよるが、単量体100重量部に対して0.001~5重量部の範囲内が好ましく、0.01~1重量部の範囲内がより好ましい。重合開始剤の使用量が0.001重量部未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、したがって、得られるカルボキシル基の50~100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、

重合開始剤の使用量が5重量部を超える場合には、重合の制御が困難となったり、得られるカルボキシル基の50~100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩中の水可溶性成分量が増加することがあるので好ましくない。

【0032】重合開始時の温度は、使用する重合開始剤の種類にもよるが、0~70℃の範囲内が好ましく、10~65℃の範囲内がさらに好ましい。また、反応中の重合温度は、20~110℃の範囲内が好ましく、30~90℃の範囲内がさらに好ましい。重合開始時の温度あるいは反応中の重合温度が上記の範囲から外れると、

(a) 得られるカルボキシル基の50~100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩中の残存単量体量が増加する、(b) 過度の自己架橋反応が進行してカルボキシル基の50~100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の吸水倍率が低下する等の不都合を招来するおそれがある。

【0033】本願発明の好ましいカルボキシル基の50~100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩を合成するため、必要により界面活性剤を使用することも可能である。使用される界面活性剤としては、例えばアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を例示できる。

【0034】さらに、吸水速度を著しく向上させるために、必要により上記界面活性剤を使用し、単量体水溶液に気泡を分散させた状態で該単量体の重合を行う方法も採用できる。この場合、そのときの気泡が分散した単量体水溶液の体積が、非分散状態の体積の1.02倍以上、好ましくは1.08倍以上、より好ましくは1.1倍以上とすることで得られる吸水性組成物の吸水速度を飛躍的に早くできる。

【0035】また、重合に際して、反応系に、炭酸(水素)塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒などの各種発泡剤；澱粉、セルロース、澱粉誘導体、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)などの親水性高分子；次亜リン酸(塩)などの連鎖移動剤を添加してもよい。

【0036】必要に応じて重合反応中あるいは重合反応終了後に得られる含水ゲル状重合体は、所定の方法によって約0.1mm~約50mm程度の破片に碎断し、乾燥することで本発明に使用される特定範囲の内部架橋剤を共重合して得られた部分中和架橋ポリアクリル酸塩とすることができる。乾燥温度は、特に限定されるものではないが、例えば、100~250℃の範囲内、より好ましくは120~200℃の範囲内とすればよい。また、乾燥時間は、特に限定されるものではないが、10秒~5時間程度が好適である。乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等、種々の方

法を採用することができ、特に限定されるものではない。乾燥後、必要により粉碎工程を経て所望の粒度に調整されることで、本発明に用いられるカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の粒子を得る。

【0037】本発明の一方の原料である、カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とは、実質未造粒の架橋ポリアクリル酸塩であり、少々力をかけても壊れない単一粒子を指し、例えば例えば分級操作や搬送操作によって壊れないものをいう。

【0038】好適な一次粒子の大きさは、その平均粒子径が150～800 $\mu$ m、更には200～600 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。1000 $\mu$ mよりも大きな粒子を実質的に含まないことがさらに好ましい。一次粒子の平均粒子径が150 $\mu$ m未満である場合には、得られる吸水性ポリマー組成物の通液性が悪くなる傾向があり、平均粒子径が800 $\mu$ mを越える場合には、吸水速度が遅くなる傾向がある。また、一次粒子の粒子径が大きすぎる場合には、得られる吸水性ポリマー組成物を衛生材料に用いる際に、該衛生材料の使用に物理的な異物感を与えることがある。

【0039】本発明のもう一方の原料であるカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子とは、例えば、300ミクロン以下の粒子径を有する架橋ポリアクリル酸塩微粒子を加熱された水性液と高速混合し、乾燥工程を経て必要により粉碎を行って造粒粒子としたものである。造粒前の微粒子の平均粒子径は150 $\mu$ m～10 $\mu$ mの範囲内であることが好ましく、実質150 $\mu$ m以下の粒径を有する粒子を、70重量%以上、さらには、90重量%以上含んでいることが好ましい。また、微粒子の形状としては、微粉末の形状としては、造粒強度の面から、逆相懸濁重合で得られた球形よりも、水溶液重合で得られた不定形のものが好ましい。また、経済的観点から、架橋ポリアクリル酸塩微粒子は前記架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子の分級物であることがより好ましい。

【0040】本発明のカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子を得るには、ポリアニオン、ポリエチエチンイミンなどのポリカチオン、ノニオン性ポリマーなどの各種高分子や、グリセリンなどの多価アルコールもその造粒バインダーとして用いることができるが、物性や安全の面から、水性液をバインダーとして造粒することが好ましい。本発明で水性液を用いて造粒粒子を得る方法は特に限定されず、その際の方法としては、転動造粒法、圧縮型造粒法、攪拌型造粒法、押し出し造粒法、破砕型造粒法、流動層造粒法、噴霧乾燥造粒法等が挙げられる。用いる水の量は架橋ポリアクリル酸塩微粒子100重量部に対して1～1000重量部、好ましくは50～

300重量部の範囲量の水が用いられる。水の量が少ない場合、造粒破壊が起き易く、本発明の目的が達成されない場合がある。

【0041】これら造粒方法の中でも、本発明では特定の架橋ポリアクリル酸塩微粒子を使用することから、また50～300重量部などと多量の水性液を混合し造粒強度や加圧下吸水倍率をより向上させるために、混合前に水性液を予め加熱してから造粒する方法が特に好適に用いられる。すなわち、本発明では使用する水性液を50℃～100℃の範囲に加熱した温水の状態で架橋ポリアクリル酸塩微粒子と混合することで、本発明の目的をより確実に達成することができる。混合前の水性液を予め加熱するという簡便な方法で、特殊な混合機や、一体化したゲル状物を別途粉碎する粉碎機の必要もなく、架橋ポリアクリル酸塩微粒子と水性液とを混合して、複数の架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子よりなる架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒物を得ることができる更に、予め水性液を加熱することに加え、さらに、架橋ポリアクリル酸塩微粒子自体も加熱されていることが好ましい。本発明における架橋ポリアクリル酸塩微粒子の温度は、通常40℃以上、好ましくは50℃以上であり、100℃を越えても大きな変化ないため、通常、100℃以下で行われる。

【0042】本発明において、架橋ポリアクリル酸塩微粒子と混合する水性液としては、特に限定されないが、例えば、水や、水溶性塩類あるいは親水性有機溶剤を含んだ水性液などが挙げられる。物性や造粒強度の面から、90重量%以上、好ましくは99重量%以上、より好ましくは99～100重量%の範囲内が水であることが好ましく、水のみからなることが最も好ましい。

【0043】また、造粒に際し、加熱された水性液と架橋ポリアクリル酸塩微粒子とは高速混合することがより好ましい。高速混合とは、水性液と架橋ポリアクリル酸塩微粒子との混合が完了し、造粒物が生成する時間が短時間であることである。水性液と架橋ポリアクリル酸塩微粒子との接触時点から架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子が生成するまでの時間、即ち混合時間は、好ましくは3分以下、より好ましくは1分以下であり、1秒から60秒が最も好ましい、混合時間が長い場合には、水性液と架橋ポリアクリル酸塩微粒子との均一な混合が困難となり巨大な凝集物となり、本発明の目的とする架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子を得ることが出来ない。また、混合完了後に、混合を長時間続けると、架橋ポリアクリル酸塩微粒子の水可溶性成分の増加や得られる吸水性ポリマー組成物の加圧下吸水倍率の低下など、最終製品の吸水特性が不十分となる場合がある。

【0044】本発明では、水性液と架橋ポリアクリル酸塩微粒子の混合後、乾燥工程および粉碎工程を経て、本発明の架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子を得る。乾燥方法は特に限定されず、通常の乾燥機又は加熱炉が



広く用いられるが、好ましくは、比較的高温で、具体的には110～300℃の範囲、さらには120～200℃の範囲、よりさらには150～180℃の範囲で乾燥すると、架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子が乾燥時に収縮して、その結果、強固に造粒されることになるので好ましい。乾燥時間としては、物性面から一定時間以上行うことが好ましくは5分～10時間の範囲であり、乾燥後の固形分としては90重量%以上である。

【0045】本発明において、所望の吸水特性の吸水性ポリマー組成物を得るために、必要に応じて粉碎して粒度調整して、架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子を得ることが好ましい。粉碎後の架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子の平均粒径は150～800 $\mu$ m、更には200～600 $\mu$ mであることが好ましい。本発明では、特に、70重量%以上が150 $\mu$ m以下（平均粒径としては、例えば100 $\mu$ m以下）の架橋ポリアクリル酸塩微粒子を、上記工程により、平均粒径150～600 $\mu$ mの架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子にすることが好ましい。

【0046】このようにして得られた、カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物に、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤を添加してその表面近傍を後架橋することにより、本発明の吸水性ポリマー組成物を得る。

【0047】本発明におけるカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物における一次粒子と造粒粒子との重量比は、98：2～50：50の範囲、より好ましくは95：5～70：30の範囲である。この範囲に両粒子を混合することにより、コスト的にも優れた上、ゲル破壊も少なく、微粉も少なく粒度分布も優れ、吸水速度と加圧下吸水倍率に優れた高物性の吸水性ポリマー組成物が得られる。

【0048】本発明で好適に使用可能な、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤としては、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 3, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシブ

ロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール、オキシラン基を有する高分子架橋剤等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；ポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂に代表されるアゼチジニウム塩基を有する高分子架橋剤；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン、オキサゾリン基を有する高分子架橋剤等の多価オキサゾリン化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキササン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、1, 3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；等が挙げられる。

【0049】中でも、得られる吸水性ポリマー組成物の吸水特性および安全性の観点から、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤が、多価アルコール、アルキレンカーボネート、アゼチジニウム塩基を有する高分子架橋剤、オキシラン基を有する高分子架橋剤、オキサゾリン基を有する高分子架橋剤から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

【0050】これらカルボキシル基と反応し得る後架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。2種類以上のカルボキシル基と反応し得る官能基を複数有する化合物を併用する場合には、溶解度パラメータ（SP値）が互いに異なるカルボキシル基と反応し得る官能基を複数有する化合物を組み合わせることも可能である。

【0051】本発明において、カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩

10

20

30

40

50

の一次粒子とカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物に対するカルボキシル基と反応し得る後架橋剤の使用量は、好ましくは粒子混合物100重量部に対して0.001～10重量部の範囲内、より好ましくは0.01～5重量部の範囲内とすればよい。上記の好ましい範囲内でカルボキシル基と反応し得る後架橋剤を用いることにより、尿や汗、経血等の体液（水性液体）に対する吸水特性のバランスをさらに一層向上させることができる。カルボキシル基と反応し得る後架橋剤の使用量が0.001重量部未満では、得られる吸水性ポリマー粒子の表面近傍の架橋密度をほとんど高めることができない。また、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤の使用量が10重量部より多い場合には、該化合物が過剰となり、不経済であるとともに、架橋密度を適正な値に制御することが困難となるおそれがある。

【0052】カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物に、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤を添加する方法としては、例えば、①粒子混合物にとカルボキシル基と反応し得る後架橋剤とを無溶媒で混合する方法、②シクロヘキサンやペンタン等の疎水性溶媒に粒子混合物を分散させた後、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤を水性溶媒あるいは疎水性溶媒に溶解させて混合する方法、③親水性溶媒にカルボキシル基と反応し得る後架橋剤を溶解もしくは分散させた後、該溶液もしくは分散液を粒子混合物に噴霧あるいは滴下して混合する方法、④特定範囲に含水率を調整した粒子混合物にカルボキシル基と反応し得る後架橋剤を添加する方法、等が挙げられる。本発明において好ましい方法は③の、親水性溶媒にカルボキシル基と反応し得る後架橋剤を溶解もしくは分散させた後、該溶液もしくは分散液を粒子混合物に噴霧あるいは滴下して混合する方法である。なお、上記親水性溶媒としては、水、または水と水に可溶な有機溶媒との混合物が好適である。

【0053】また、上記の有機溶媒としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*so-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*so-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、一価アルコールのエチレンオキシド（EO）付加物、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド、 $\epsilon$ -カプロラクタム等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。

【0054】上記カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子と

カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物ならびにカルボキシル基と反応し得る後架橋剤に対する親水性溶媒の使用量は、粒子混合物やカルボキシル基と反応し得る後架橋剤、親水性溶媒の組み合わせ等にもよるが、粒子混合物100重量部に対して200重量部以下、より好ましくは0.001～50重量部の範囲内、さらに好ましくは0.1～50重量部の範囲内、特に好ましくは0.5～30重量部の範囲内とすればよい。

【0055】カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物とカルボキシル基と反応し得る後架橋剤を含む溶液とを混合する際に用いられる混合装置は、両者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等が好適である。

【0056】粒子混合物の表面近傍を後架橋するために、本発明においてカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物は、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤を添加した後、加熱される。加熱温度は、所望する架橋密度等に依じて適宜選択すればよいが、好ましい加熱温度は、40～250℃の範囲内であり、より好ましくは80～220℃の範囲である。また、反応時間は1～120分の間で適宜選択すればよい。

【0057】驚くべきことに、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤として、多価アルコール、アルキレンカーボネート、アゼチジニウム塩基を有する高分子架橋剤、オキシラン基を有する高分子架橋剤、オキサゾリン基を有する高分子架橋剤から選ばれる少なくとも1種を選択し、架橋反応を170℃～220℃の範囲で行うことにより、特異的な下記物性値を示す吸水性ポリマー組成物を選択的に得ることができることを見出した。

【0058】すなわち、本発明は、カルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子およびカルボキシル基の50～100モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子を含み、

a) 前記架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子および架橋ポリアクリル酸塩微粒子が共に、一分子あたり少なくとも2個の重合性不飽和2重結合を有する多官能モノマーを

アクリル酸のモル数に基づき0.06~0.5モル%の範囲でアクリル酸および/またはアクリル酸塩と共重合して得られたものであり、

b) その粒子表面近傍が、カルボキシル基と反応し得る後架橋剤でそれぞれ粒子形成後に後架橋され、

c) 45ミクロン未満の微粒子を実質的に含まず、

d) 生理食塩水に対する吸水倍率が20~40g/gの範囲であり、

e) 50g/平方センチメートル荷重下における加圧下吸水倍率が20g/g以上、であることを特徴とする吸水性ポリマー組成物。

【0059】をも提供するものである。

【0060】このようにして得られる本発明の吸水性ポリマー組成物は、微粉が少なく、加圧下の吸水倍率と通液性がバランスして優れている吸水性ポリマー組成物を提供するものである。

【0061】こうして得られる本発明の吸水性ポリマー組成物に、さらに、必要に応じて、消臭剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、抗菌剤、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、吸水性ポリマー組成物に種々の機能を付与してもよい。

【0062】無機粉末としては、水性液体等に対して不活性な物質、例えば、各種の無機化合物の微粒子、粘土鉱物の微粒子等が挙げられる。該無機粉体は、水に対して適度な親和性を有し、かつ、水に不溶もしくは難溶であるものが好ましい。具体的には、例えば、二酸化珪素や酸化チタン等の金属酸化物、天然ゼオライトや合成ゼオライト等の珪酸(塩)、カオリン、タルク、クレイ、ベントナイト等が挙げられる。このうち、二酸化珪素および珪酸(塩)がより好ましく、コールターカウンター法により測定された平均粒子径が200μm以下の二酸化珪素および珪酸(塩)がさらに好ましい。

【0063】本発明の吸水性ポリマー組成物に対する無機粉末の使用量は、吸水性ポリマー組成物および無機粉体の組み合わせ等にもよるが、吸水性ポリマー組成物100重量部に対し0.001~10重量部の範囲内、より好ましくは0.01~5重量部の範囲内とすればよい。吸水性ポリマー組成物と無機粉体との混合方法は、特に限定されるものではなく、例えばドライブレンド法、湿式混合法等を採用できるが、ドライブレンド法を採用するのが好ましい。

【0064】本発明の吸水性ポリマー組成物は、例えば、パルプ等の繊維質材料と複合化する(組み合わせる)ことにより、吸収物品とされる。

【0065】吸収物品としては、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット、創傷保護材、創傷治癒材等の衛生材料(体液吸収物品); ベット用の尿等の吸収物品; 建材や土壌用保水材、止水材、パッキング材、ゲル水囊等の土木建築用資材; ドリップ吸収材や鮮度保持

材、保冷材等の食品用物品; 油水分離材、結露防止材、凝固材などの各種産業用物品; 植物や土壌等の保水材等の農園芸用物品; 等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0066】なお、例えば、紙オムツは、液不透過性の材料からなるバックシート(裏面材)、本発明の吸水性樹脂を含むコア層、および液透過性の材料からなるトップシート(表面材)を、この順に積層して互いに固定するとともに、この積層物に、ギャザー(弾性部)やいわゆるテープファスナー等を取り付けることにより形成される。また、紙オムツには、幼児に排尿・排便の躰をする際に用いられる紙オムツ付きパンツも含まれる。

【0067】

【発明の効果】本発明の吸水性ポリマー組成物の製法は次のような効果を奏する。

【0068】1) 吸水性ポリマー微粒子の造粒強度を向上し、従来邪魔者扱いされてきた微粒子を積極的に利用することにより、コストパフォーマンスの極めて優れた吸水性ポリマー組成物を提供できる。

【0069】2) 微粉が少なく、加圧下の吸水倍率と通液性がバランスして優れている、従来にない飛躍的に吸水特性の向上した吸水性ポリマー組成物が得られる。

【0070】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明の範囲がこれらの例により限定されるものではない。また実施例および比較例中の%は特に断りの無い限り重量%を、また部は重量部を意味するものとする。

【0071】なお、吸水性ポリマー組成物の生理食塩水に対する吸水倍率、吸水性ポリマー組成物の平均粒子径および45ミクロン以下の微粒子量、吸水性ポリマー組成物の加圧下の吸水倍率は以下の方法により測定した。

【0072】(1) 吸水性ポリマー組成物の生理食塩水に対する吸水倍率

吸水性ポリマー組成物0.2gをティーバック式袋(6cm×6cm)に均一に入れ、開口部をヒートシールした後、生理食塩水中に浸漬した。30分後にティーバック式袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、該袋の重量W1(g)を測定した。また、同様の操作を吸水性ポリマー組成物を用いずに行い、その時の重量W0(g)を測定した。そして、これら重量W1、W0から、次式、  
吸水倍率(g/g) = (W1 - W0) / 吸水性ポリマー組成物の重量(g)

に従って吸水倍率(g/g)を算出した。

【0073】(2) 吸水性ポリマー組成物の平均粒子径および45ミクロン以下の微粒子量  
平均粒子径は、以下に示す目開き(850μm、500μm、300μm、150μm、106μm、45μm)を用いて吸水性架橋重合体を篩分級した後、残留百

分率Rを対数確率紙にプロットし、 $R = 50\%$ に相当する粒径を平均粒子径とした。

【0074】また45ミクロン以下の微粒子量は45 $\mu\text{m}$ の篩通過物の重量を全重量の値で除してその百分率の値で示した。

【0075】(3) 吸水性ポリマー組成物の加圧下の吸水倍率

まず、加圧下の吸水倍率の測定に用いる測定装置について、図1を参照しながら、以下に簡単に説明する。

【0076】図1に示すように、測定装置は、天秤1と、この天秤1上に載置された所定容量の容器2と、外気吸入パイプ3と、導管4と、ガラスフィルタ6と、このガラスフィルタ6上に載置された測定部5とからなっている。上記の容器2は、その頂部に開口部2aを、その側面部に開口部2bをそれぞれ有しており、開口部2aに外気吸入パイプ3が嵌入される一方、開口部2bに導管4が取り付けられている。また、容器2には、所定量の生理食塩水11が入っている。外気吸入パイプ3の下端部は、生理食塩水11中に没している。上記のガラスフィルタ6は直径70mmに形成されている。そして、容器2およびガラスフィルタ6は、導管4によって互いに連通している。また、ガラスフィルタ6の上部は、外気吸入パイプ3の下端に対してごく僅かに高い位置になるようにして固定されている。

【0077】上記の測定部5は、濾紙7と、支持円筒8と、この支持円筒8の底部に貼着された金網9と、重り10とを有している。そして、測定部5は、ガラスフィルタ6上に、濾紙7、支持円筒8（つまり、金網9）がこの順に載置されると共に、支持円筒8内部、即ち、金網9上に重り10が載置されてなっている。支持円筒8は、内径60mmに形成されている。金網9は、ステンレスからなり、400メッシュ（目の大きさ38 $\mu\text{m}$ ）に形成されている。そして、金網9上に所定量の吸水性ポリマー組成物が均一に撒布されるようになっている。重り10は、金網9、即ち、吸水性ポリマー組成物に対して、50 $\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

【0078】上記構成の測定装置を用いて加圧下の吸水倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。

【0079】まず、容器2に所定量の生理食塩水11を入れる、容器2に外気吸入パイプ3を嵌入する、等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ6上に濾紙7を載置した。一方、これら載置動作に並行して、支持円筒内部、即ち、金網9上に吸水性ポリマー組成物0.9gを均一に撒布、この吸水性ポリマー組成物上に重り10を載置した。次いで、濾紙7上に、金網9、つまり、吸水性ポリマー組成物および重り10を載置した上記支持円筒8を載置した。そして、濾紙7上に支持円筒8を載置した時点から、60分間にわたって吸水性ポリマー組成物が吸収した生理食塩水11の重量W2

(g)を、天秤1を用いて測定した。そして、上記の重量W2から、次式、

加圧下の吸水倍率  $(\text{g}/\text{g}) = \text{重量}W2(\text{g}) / \text{吸水性ポリマー組成物の重量}(\text{g})$

に従って、吸水開始から60分後の加圧下の吸水倍率  $(\text{g}/\text{g})$ を算出し、加圧下(50 $\text{g}/\text{cm}^2$ )の吸水倍率  $(\text{g}/\text{g})$ とした。

【0080】(参考例1)

(参考例1) 75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム塩の水溶液5500g（単量体濃度38%）に内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート0.075モル%溶解させ窒素ガスで30分脱気後、内容量10Lでシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けた反応器に該水溶液を供給し、20℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで羽根を回転させながら過硫酸ナトリウム2.9gとL-アスコルビン酸0.16gをそれぞれ10重量%水溶液として添加したところ1分後に重合が開始し、14分後に反応系はピーク温度に達した。その際生成した含水ゲル重合体は約5mmのサイズに細分化されていた。その後更に攪拌を続け重合を開始して60分後に含水ゲル重合体を取り出した。

【0081】得られた含水ゲル重合体の細粒化物を目開き300 $\mu\text{m}$ （50メッシュ）の金網上に広げ、160℃で70分間熱風乾燥した。乾燥物を卓上両用型粉碎機FDS型（株式会社みやこ物産製）で粉碎し、更に850 $\mu\text{m}$ メッシュで分級し平均粒径310 $\mu\text{m}$ でかつ150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する樹脂の割合が10重量%、含水率が6重量%の不定形破碎状のカルボキシル基の75モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩粒子(A)を得た。

【0082】次いでこの破碎状架橋ポリアクリル酸塩粒子(A)を目開き850 $\mu\text{m}$ 、500 $\mu\text{m}$ 、300 $\mu\text{m}$ 、150 $\mu\text{m}$ 、のふるいを用いて一次粒子に分級し、500 $\mu\text{m}$ 以上、850未満の架橋ポリアクリル酸塩粒子(A1)、300 $\mu\text{m}$ 以上、500 $\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩粒子(A2)、150 $\mu\text{m}$ 以上、300 $\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩粒子(A3)、150 $\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩微粒子(A4)を得た。架橋ポリアクリル酸塩粒子(A2)は吸水倍率33 $\text{g}/\text{g}$ 、水可溶分10%であった。

【0083】(参考例2) 参考例1と同様の操作を行い71.3%の中和率を有する単量体濃度39モル%、ポリエチレングリコールジアクリレート0.085モル%、過硫酸ナトリウム2.9g、L-アスコルビン酸0.08gで重合を行ったところ15分後に反応系はピーク温度に達した。その後更に攪拌を続け60分後に含水ゲル重合体を取り出し、参考例1と同様の乾燥機を用いて170℃で70分間熱風乾燥を行った後、乾燥物を卓上両用型粉碎機FDS型を用いて粉碎を行った。

【0084】得られた不定形の破碎状カルボキシル基の71.3モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩粒子(B)は平均粒径 $320\mu\text{m}$ でかつ $150\mu\text{m}$ 未満の割合が8重量%、含水率が5重量%であった。

【0085】次いでこの破碎状架橋ポリアクリル酸塩粒子(B)を目開き $850\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、のふるいを用いて分級し $500\mu\text{m}$ 以上、 $850\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩粒子(B1)、 $300\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩粒子(B2)、 $150\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩粒子(B3)、 $150\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩微粒子(B4)を得た。架橋ポリアクリル酸塩粒子(B2)は吸水倍率 $34\text{g/g}$ 、水可溶分10%であった。

【0086】(参考例3)参考例1で得られた粒子径 $150\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩微粒子(A4)400gを5LレーディゲミキサーM-5(商標;レーディゲ社製)に入れ、 $60\text{Hz}/100\text{V}$ で高速回転させながら、 $90^\circ\text{C}$ に加熱した温水600gをロートより一気に入注した。

【0087】架橋ポリアクリル酸塩微粒子(A4)と温水とは10秒以内に混合され、内容物全体が粒径約1~5mmのゲル状の架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒物となった。1分間レーディゲミキサー中で高速攪拌した後、得られた架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒物を取り出し熱風乾燥機において含水率が5%未満になるまで乾燥させさせた。次いでこの乾燥物を参考例1の卓上両用型粉砕機で粉砕し、 $850\mu\text{m}$ 未満、 $150\mu\text{m}$ 以上に分級する事で吸水倍率 $29\text{g/g}$ の架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子(C)を得た。

【0088】次いで架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子(C)を10重量%、参考例1で得られた $300\mu\text{m}$ 以上、 $600\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子(A2)を50重量%、 $150\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子(A3)を40重量%、の比率で均一になるまで混合し、カルボキシル基の75モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の75モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物(D)を得た。

【0089】(参考例4)参考例2で得られた粒子径 $150\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩微粒子(B4)200gを西日本試験機製作所製5Lモルタルミキサー(5L容器は $70^\circ\text{C}$ のバスで保温)に入れ、該モルタルミキサーの攪拌羽根を $60\text{Hz}/100\text{V}$ で高速回転させながら、 $90^\circ\text{C}$ に加熱した温水300gをロートより一気に入注した。架橋ポリアクリル酸塩微粒子(B4)と水とは10秒以内に混合され3分間モルタルミキサー中で高速攪拌した。得られた架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒物を取り出し目開き $300\mu\text{m}$ の金網上に載せ、

熱風乾燥機において含水率が5%未満になるまで乾燥させさせた。次いでこの乾燥物を参考例1の卓上両用型粉砕機で粉砕し、 $850\mu\text{m}$ 未満、 $150\mu\text{m}$ 以上に分級する事で吸水倍率 $30\text{g/g}$ の架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子(E)を得た。

【0090】次いで架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子(E)を8重量%、参考例2で得られた $500\mu\text{m}$ 以上、 $850\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩粒子の一次粒子(B1)を20重量%、 $300\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩粒子の一次粒子(A2)を57重量%、 $150\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩粒子の一次粒子(A3)を15重量%、の比率で均一になるまで混合し、カルボキシル基の71.3モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の71.3モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物(F)を得た。

【0091】(実施例1)参考例3で得られたカルボキシル基の75モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の75モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物(D)400重量部に対し、ポリアミドアミンエピクロルヒドリン樹脂0.4重量部、プロピレングリコール4.0重量部、水12重量部からなる後架橋剤水溶液を混合し、得られた混合物を参考例4で使用した5Lモルタルミキサーに投入しオイル温度 $205^\circ\text{C}$ のオイルバスで加熱しながら35分間攪拌熱処理する事で、45ミクロン以下の微粒子含量が0%、吸水倍率 $29\text{g/g}$ 、加圧下吸水倍率 $24\text{g/g}$ である本発明の吸水性ポリマー組成物(1)を得た。

【0092】(実施例2)参考例3で得られた粒子混合物(D)400重量部に対し、1.4-ブタンジオール4.0重量部、水12重量部、及びイソプロパノール2.0重量部からなる後架橋剤水溶液を混合し、得られた混合物を実施例1と同様の操作でオイル温度 $210^\circ\text{C}$ のバス中で加熱しながら50分間攪拌熱処理する事で、45ミクロン以下の微粒子含量が0%、吸水倍率 $27\text{g/g}$ 、加圧下吸水倍率 $25\text{g/g}$ である本発明の吸水性ポリマー組成物(2)を得た。

【0093】(実施例3、4)参考例4で得られたカルボキシル基の71.3モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩の一次粒子とカルボキシル基の71.3モル%が塩基で中和された架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子との粒子混合物(F)に対して、熱処理オイルバス温度 $212^\circ\text{C}$ で実施例2と同様の操作を行い熱処理時間30分において、45ミクロン以下の微粒子含量が0%、吸水倍率 $28\text{g/g}$ 、加圧下吸水倍率 $25\text{g/g}$ である本発明の吸水性ポリマー組成物(3)を得た。また同様の操作を繰り返し、熱処理時間を40分とすることで、45ミクロン以下の微粒子含量が0%、吸水倍

10

20

30

40

50

率26g/g、加圧下吸水倍率23g/gである本発明の吸水性ポリマー組成物(4)を得た。

【0094】(実施例5) 参考例4で得られた粒子混合物(F)400重量部に対し、1,4-ブタンジオール4.0重量部および水12重量部からなる後架橋剤水溶液を混合し、得られた混合物を実施例1と同様の操作でオイル温度210℃のバス中で加熱しながら40分間攪拌熱処理する事で、45ミクロン以下の微粒子含量が0%、吸水倍率27g/g、加圧下吸水倍率25g/gである本発明の吸水性ポリマー組成物(5)を得た。

【0095】(実施例6) 参考例4で得られた粒子混合物(F)400重量部に対し、オキシラン基含有高分子架橋剤(商品名:デナコールEX810HM、ナガセ化成工業(株)製)0.18重量部、プロピレングリコール4.0重量部、水12重量部、及びイソプロパノール3.2重量部からなる後架橋剤水溶液を混合し、得られた混合物を実施例1と同様の操作でオイル温度212℃のバス中で加熱しながら30分間攪拌熱処理する事で、\*

\*45ミクロン以下の微粒子含量が0%、吸水倍率29g/g、加圧下吸水倍率25g/gの吸収剤(6)を得た。

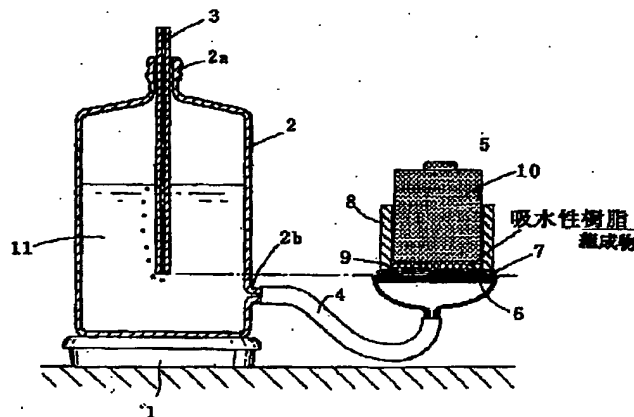
【図面の簡単な説明】

【図1】吸水性樹脂が示す性能の一つである加圧下の吸収倍率の測定に用いる測定装置の概略の断面図である。

【符号の説明】

- |    |          |
|----|----------|
| 1  | 天秤       |
| 2  | 容器       |
| 3  | 外気吸入パイプ  |
| 4  | 導管       |
| 5  | 測定部      |
| 6  | ガラスフィルター |
| 7  | 濾紙       |
| 8  | 支持円筒     |
| 9  | 金網       |
| 10 | 重り       |
| 11 | 生理食塩水    |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 信幸  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内